

**THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING  
AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD**

**Best Available Images**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

**BLACK BORDERS**

**TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT**

**BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE**

**VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS**

**UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE COPY. AS RESCANNING *WILL NOT* CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT REPORT THE IMAGES TO THE PROBLEM IMAGE BOX.**



**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle**  
Bureau international



**(43) Date de la publication internationale**  
27 décembre 2001 (27.12.2001)

PCT

**(10) Numéro de publication internationale**  
**WO 01/98221 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :** C03C 3/087, 4/02
- (21) Numéro de la demande internationale :** PCT/EP01/06861
- (22) Date de dépôt international :** 14 juin 2001 (14.06.2001)
- (25) Langue de dépôt :** français
- (26) Langue de publication :** français
- (30) Données relatives à la priorité :**  
00202125.1                    19 juin 2000 (19.06.2000) EP
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :** GLAVERBEL [BE/BE]; 166, chaussée de La Hulpe, B-1170 Bruxelles (Watermael-Boitsfort) (BE).
- (72) Inventeurs; et**
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :** FOGUENNE, Marc [BE/BE]; Glaverbel, Centre R. & D., 2, rue de l'Aurore, B-6040 Jumet (BE). COSTER, Dominique [BE/BE]; Glaverbel, Centre R. & D., 2, rue de l'Aurore, B-6040 Jumet (BE). DELMOTTE, Laurent [BE/BE]; Glaverbel, Centre R. & D., 2, rue de l'Aurore, B-6040 Jumet (BE).
- (74) Mandataires :** LE VAGUERESE, Sylvain etc.; Glaverbel, Centre R. & D., Département Propriété Intellectuelle, Rue de l'Aurore 2, B-6040 Jumet (BE).
- (81) États désignés (national) :** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional) :** brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

**(54) Title:** COLOURED SODA-LIME GLASS

**(54) Titre :** VERRE SODO-CALCIQUE COLORE

**WO 01/98221 A1**

**(57) Abstract:** The invention concerns a soda-lime glass. Said coloured glass contains at least 5 parts per million of Co by weight and 0.5 to 0.9 wt. % of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide. The amount of ferrous iron by weight of Fe<sup>2+</sup> atoms relative to the total weight of iron atoms present in the glass ranges between 25 and 45 %. Said glass further comprises chromium and/or vanadium. The glass has a light transmission factor TLA4 ranging between 10 and 50 % and an energy transmission wavelength less than 491 nm. Said glass is particularly suited for producing blue-tinted glazing for motor vehicles.

**(57) Abrégé :** La présente invention se rapporte à un verre sodo-calcique coloré. Ce verre contient au moins 5 parts par million en poids de Co et de 0,5 à 0,9 % en poids d'oxyde de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La quantité de fer ferreux en poids d'atomes de Fe<sup>2+</sup> par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre est comprise entre 25 et 45 %. Il contient en outre du chrome et/ou du vanadium. Le verre présente une transmission lumineuse TLA4 comprise entre 20 et 60%, une transmission énergétique TE4 comprise entre 10 et 50 % et une longueur d'onde en transmission inférieure à 491 nm. Ce verre convient particulièrement pour former des vitrages de teinte bleue pour les véhicules automobiles.

### Verre sodo-calcique coloré

La présente invention se rapporte à un verre sodo-calcique coloré.

Du verre sodo-calcique peut être clair ou coloré, par exemple vert, gris ou bleu en transmission.

5 L'expression "verre sodo-calcique" est utilisée ici dans le sens large et concerne tout verre qui contient les constituants suivants (pourcentages en poids):

|    |                              |            |
|----|------------------------------|------------|
|    | <chem>SiO2</chem>            | 60 à 75 %  |
|    | <chem>Na2O</chem>            | 10 à 20 %  |
| 10 | <chem>CaO</chem>             | 0 à 16 %   |
|    | <chem>K2O</chem>             | 0 à 10 %   |
|    | <chem>MgO</chem>             | 0 à 10 %   |
|    | <chem>Al2O3</chem>           | 0 à 5 %    |
|    | <chem>BaO</chem>             | 0 à 2 %    |
| 15 | <chem>BaO + CaO + MgO</chem> | 10 à 20 %  |
|    | <chem>K2O + Na2O</chem>      | 10 à 20 %. |

Ce type de verre trouve un très large usage dans le domaine des vitrages pour l'automobile ou le bâtiment, par exemple. On le fabrique couramment sous forme de ruban par le procédé de flottage. Un tel ruban peut 20 être découpé en feuilles qui peuvent ensuite être bombées ou subir un traitement de renforcement des propriétés mécaniques, par exemple, une trempe thermique.

Il est en général nécessaire de rapporter les propriétés optiques à un illuminant standard. Dans la présente description, on utilise 2 illuminants 25 standards: l'illuminant C et l'illuminant A définis par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.). L'illuminant C représente la lumière du jour moyenne ayant une température de couleur de 6700 K. Cet illuminant est surtout utile pour évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés au bâtiment. L'illuminant A représente le rayonnement d'un radiateur de Planck à 30 une température d'environ 2856 K. Cet illuminant figure la lumière émise par des phares de voiture et est surtout destiné à évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés à l'automobile.

La Commission Internationale de l'Eclairage a également publié

un document intitulé "Colorimétrie, Recommandations Officielles de la C.I.E." (mai 1970) qui décrit une théorie selon laquelle les coordonnées colorimétriques pour la lumière de chaque longueur d'onde du spectre visible sont définies de manière à pouvoir être représentées sur un diagramme ayant des axes orthogonaux x et y, appelé diagramme trichromatique C.I.E. 1931. Ce diagramme trichromatique montre le lieu représentatif de la lumière de chaque longueur d'onde (exprimée en nanomètres) du spectre visible. Ce lieu est appelé "spectrum locus" et la lumière dont les coordonnées se placent sur ce spectrum locus est dite posséder 100 % de pureté d'excitation pour la longueur d'onde appropriée. Le spectrum locus est fermé par une ligne appelée ligne des pourpres qui joint les points du spectrum locus dont les coordonnées correspondent aux longueurs d'onde 380 nm (violet) et 780 nm (rouge). La surface comprise entre le spectrum locus et la ligne des pourpres est celle disponible pour les coordonnées trichromatiques de toute lumière visible. Les coordonnées de la lumière émise par l'illuminant C par exemple, correspondent à  $x = 0,3101$  et  $y = 0,3162$ . Ce point C est considéré comme représentant de la lumière blanche et de ce fait a une pureté d'excitation égale à zéro pour toute longueur d'onde. Des lignes peuvent être tirées depuis le point C vers le spectrum locus à toute longueur d'onde désirée et tout point situé sur ces lignes peut être défini non seulement par ses coordonnées x et y, mais aussi en fonction de la longueur d'onde correspondant à la ligne sur laquelle il se trouve et de sa distance depuis le point C rapportée à la longueur totale de la ligne de longueur d'onde. Dès lors, la teinte de la lumière transmise par une feuille de verre coloré peut être décrite par sa longueur d'onde dominante ( $\lambda_D$ ) et sa pureté d'excitation (P) exprimée en pour-cent.

Les coordonnées C.I.E. de lumière transmise par une feuille de verre coloré dépendront non seulement de la composition du verre mais aussi de son épaisseur. Dans la présente description, ainsi que dans les revendications, toutes les valeurs de la pureté d'excitation P et de la longueur d'onde dominante  $\lambda_D$  de la lumière transmise sont calculées à partir des transmissions spécifiques internes spectrales ( $TSI_\lambda$ ) d'une feuille de verre de 5 mm d'épaisseur avec l'illuminant C sous un angle d'observation solide de 2°. La transmission spécifique interne spectrale d'une feuille de verre est régie uniquement par l'absorption du verre et peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert:

$TSI_\lambda = e^{-EA\lambda}$  où  $A_\lambda$  est le coefficient d'absorption du verre (en  $\text{cm}^{-1}$ ) à la longueur d'onde considérée et E l'épaisseur du verre (en cm). En première approximation,  $TSI_\lambda$  peut également être représenté par la formule

$$(I_3 + R_2) / (I_1 - R_1)$$

où  $I_1$  est l'intensité de la lumière visible incidente à une première face de la feuille de verre,  $R_1$  est l'intensité de la lumière visible réfléchie par cette face,  $I_3$  est l'intensité de la lumière visible transmise à partir de la seconde face de la feuille de verre et  $R_2$  est l'intensité de la lumière visible réfléchie vers l'intérieur de la feuille par cette seconde face.

L'indice de rendu d'une couleur, exprimé par un nombre compris entre 1 et 100, traduit l'écart entre une couleur et la perception qu'en a un observateur lorsqu'il la regarde à travers un écran transparent coloré. Plus cet écart est important, plus l'indice de rendu de la couleur en question sera faible. Pour une longueur d'onde  $\lambda_D$  constante, lorsque la pureté de couleur du verre augmente, l'indice de rendu d'une couleur perçue au travers de ce verre diminue. L'indice de rendu des couleurs est calculé selon la norme EN 410, qui définit un indice moyen de rendu des couleurs ( $I_c$ ). L'indice  $I_c$  utilisé ci-après est calculé pour un verre de 4mm d'épaisseur.

Dans la description qui suit ainsi que dans les revendications, on utilise encore:

- la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A (TLA), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4) sous un angle d'observation solide de 2°. Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde de 380 et 780 nm de l'expression:  $\Sigma T_\lambda E_\lambda S_\lambda / \Sigma E_\lambda S_\lambda$  dans laquelle  $T_\lambda$  est la transmission à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $E_\lambda$  est la distribution spectrale de l'illuminant A et  $S_\lambda$  est la sensibilité de l'oeil humain normal en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

- la transmission énergétique totale (TE), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TE4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde 300 et 2500 nm de l'expression:  $\Sigma T_\lambda E_\lambda / \Sigma E_\lambda$ . La distribution énergétique  $E_\lambda$  est la distribution énergétique spectrale du soleil à 30° au dessus de l'horizon, avec une masse d'air égale à 2 et une inclinaison du vitrage de 60° par rapport à l'horizontale. Cette distribution, appelée "distribution de Moon", est définie dans la norme ISO 9050.

- la sélectivité (SE), mesurée par le rapport de la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A et de la transmission énergétique totale (TLA/TE).

- la transmission totale dans l'ultraviolet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUV4). Cette transmission totale est le résultat de

l'intégration entre 280 et 380 nm de l'expression:  $\Sigma T_\lambda \cdot U_\lambda / \Sigma U_\lambda$ . dans laquelle  $U_\lambda$  est la distribution spectrale du rayonnement ultraviolet ayant traversé l'atmosphère, déterminée dans la norme DIN 67507.

- Le rapport  $Fe^{2+}/Fe$  total, parfois appelé rapport rédox,
- 5 qui représente la valeur du rapport en poids d'atome de  $Fe^{2+}$  par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre et qui s'obtient par la formule:

$$Fe^{2+}/Fe_{\text{total}} = [24.4495 \times \log (92/\tau_{1050})] / t_{Fe2O3}$$

10 où  $\tau_{1050}$  représente la transmission spécifique interne du verre de 5 mm à la longueur d'onde de 1050 nm.  $t_{Fe2O3}$  représente la teneur totale en fer exprimée sous forme d'oxyde  $Fe_2O_3$  et mesurée par fluorescence X.

Du verre coloré peut être utilisé dans des applications architecturales ainsi que comme vitrages de voitures de chemin de fer et véhicules automobiles. En application architecturale, des feuilles de verre de 4  
15 à 6 mm d'épaisseur seront généralement utilisées alors que dans le domaine automobile des épaisseurs de 1 à 5 mm sont couramment employées, en particulier pour la réalisation de vitrages monolithiques et des épaisseurs comprises entre 1 et 3 mm dans le cas de vitrages feuilletés, notamment de pare-brise, deux feuilles de verre de cette épaisseur étant alors solidarisées au 20 moyen d'un film intercalaire, généralement en polyvinyl butyral (PVB).

Un des objets de l'invention est de réaliser un verre sodo-calcique comprenant du fer, du cobalt ainsi que du chrome et/ou du vanadium, qui combine des propriétés optiques et énergétiques, en particulier une coloration esthétiquement appréciée et une faible transmission énergétique, qui conviennent particulièrement mais non exclusivement dans le 25 domaine des vitrages pour véhicules automobiles.

L'invention procure un verre sodo-calcique coloré dont la composition comprend :

- du fer en une quantité qui, exprimée en poids d'oxyde  $Fe_2O_3$  par rapport 30 au poids total de verre, est comprise entre 0,5 et 0,9% (quantité de fer total),
- du fer ferreux en une quantité qui, exprimée en poids d'atomes de  $Fe^{2+}$  par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre, est comprise entre 25 et 45% (rapport  $Fe^{2+}/Fe$  total),
- du cobalt en une quantité qui, exprimée en poids de Co par rapport au 35 poids total de verre est d'au moins 5 parts par million,
- du chrome et/ou du vanadium

et le verre présente:

- une transmission lumineuse, mesurée sous illuminant A et calculée pour une épaisseur de 4 mm, comprise entre 20 et 60% (TLA4),
- une transmission énergétique, mesurée selon la distribution Moon et calculée pour une épaisseur de 4 mm, comprise entre 10 et 50% (TE4)
- 5 - une longueur d'onde dominante en transmission  $\lambda_D$  inférieure à 491 nm.

On a trouvé qu'un tel verre permet de répondre aux considérations à la fois esthétiques et énergétiques souhaitées commercialement. En particulier dans le domaine des véhicules automobiles un verre coloré selon l'invention peut présenter une teinte bleue, ayant une 10 longueur d'onde en transmission inférieure à 491 nm, appréciée des constructeurs automobiles et une transmission énergétique basse permettant de limiter l'échauffement intérieur du véhicule.

La présence d'au moins un parmi les composants chrome et vanadium, associées aux critères de composition concernant le fer et le cobalt, 15 permettent de réaliser un verre dont la longueur d'onde en transmission, la transmission lumineuse et la transmission énergétique répondent aux actuels critères esthétiques et énergétiques notamment des constructeurs de véhicules automobiles.

Du fer est présent dans la plupart des verres existant sur le 20 marché, en particulier dans les verres colorés. La présence de  $Fe^{3+}$  confère au verre une légère absorption de la lumière visible de faible longueur d'onde (410 et 440 nm) et une très forte bande d'absorption dans l'ultraviolet (bande d'absorption centrée sur 380 nm), tandis que la présence d'ions  $Fe^{2+}$  provoque une forte absorption dans l'infrarouge (bande d'absorption centrée sur 1050 nm). La présence de  $Fe^{3+}$  procure au verre une légère coloration jaune, généralement jugée peu agréable, tandis que les ions ferreux  $Fe^{2+}$  donnent une coloration bleu vert prononcée. Une forte concentration en  $Fe^{2+}$  dans le verre 25 permet donc de diminuer la transmission énergétique TE et de procurer une coloration agréable. Toutefois, la présence de fer dans le bain de verre en fusion provoque une absorption du rayonnement infrarouge qui peut faire obstacle à la diffusion de chaleur dans le four de fabrication du verre et donc 30 rendre cette fabrication plus difficile. De plus quand la concentration en fer augmente, la transmission lumineuse du verre diminue.

D'autre part, la présence de cobalt a tendance à conférer une 35 coloration bleu intense au verre.

La présence de  $Cr^{III}$  a tendance à conférer au verre une coloration vert clair tandis que la présence de  $Cr^{VI}$  provoque une bande d'absorption très intense à 365 nm et une coloration jaune du verre.

La présence de vanadium tend à conférer au verre une teinte verte.

Les propriétés énergétiques et optiques d'un verre, en particulier sa couleur, sa transmission lumineuse et sa transmission énergétique résultent 5 d'une interaction complexe entre ses composants. Le comportement des composants du verre dépend de leur état rédox et donc de la présence d'autres composants qui peuvent influencer cet état rédox.

On a trouvé que le verre tel que défini dans les revendications permet de répondre aux critères esthétiques (couleur) et opto-énergétiques 10 (transmission lumineuse et transmission énergétique) par un contrôle aisément de sa composition en termes de fer, cobalt ainsi que chrome et/ou vanadium.

De préférence, la quantité de fer total est inférieure ou égale à 0,89%, de préférence inférieure ou égale à 0,88%. Ceci permet de faciliter la transition de la fabrication du verre clair vers la fabrication de verre coloré.

15 De préférence, la quantité de fer total est d'au moins 0,7% ou encore au moins 0,75%. Ceci favorise l'obtention d'une faible TE et d'une couleur agréable à l'oeil.

Pour réaliser un verre dont la couleur est souhaitable commercialement car jugée agréable à l'oeil, on a trouvé qu'il est préférable 20 que le verre réponde à un ou plusieurs des critères suivants:

- de préférence, la quantité de cobalt est inférieure ou égale à 300 parts par million. Une quantité trop élevée de cobalt peut nuire à la sélectivité.

25 - avantageusement, la quantité de cobalt est comprise entre 20 et 200 parts par million, de préférence entre 60 et 120 parts par million, par exemple entre 60 et 110 parts par million.

30 - de préférence, la quantité de chrome, exprimée en poids de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport au poids total de verre, est supérieure à 5 parts par million, 10 parts par million, et même 20 parts par million. Avantageusement, la quantité de chrome est supérieure à 50 parts par million.

- avantageusement, la quantité de chrome est inférieure ou égale à 300 parts par million, de préférence inférieure ou égale à 250 parts par million, en particulier inférieure à 220 parts par million.

35 - de préférence le verre comprend du vanadium en une quantité qui, exprimée en poids de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par rapport au poids total de verre est supérieure à 20 parts par million. Par exemple, elle est comprise entre 50 et 500 parts par million.

Dans les formes particulières de l'invention où le verre coloré

contient du vanadium, celui-ci est de préférence présent en une quantité d'au moins 20 parts par million de vanadium exprimé en poids de  $V_2O_5$  par rapport au poids total de verre. En présence d'une telle quantité de vanadium, la présence de chrome dans le verre n'est pas indispensable pour obtenir les 5 caractéristiques souhaitées de propriétés optiques et énergétiques.

Cependant de préférence le verre coloré selon l'invention comprend une quantité de vanadium inférieure à 20 parts par million. Dans ce cas la présence de chrome dans le verre est indispensable pour réaliser l'invention.

10 En variante, le verre coloré selon l'invention comprend à la fois du chrome et du vanadium, par exemple 3 parts par million de chrome et 5 parts par million de vanadium.

15 La transmission lumineuse TLA4 peut être comprise entre 20 et 60%, avantageusement comprise entre 25 et 55%, de préférence comprise entre 38 et 52%. Ceci rend le verre coloré selon l'invention bien adapté à une utilisation par exemple en tant que vitrage de véhicules automobiles, notamment comme vitrage latéral ou comme lunette arrière. Par exemple la TLA4 peut être comprise entre 40 et 48%.

Il est souhaitable que le verre coloré présente une transmission 20 énergétique TE4 comprise entre 10 et 50%, avantageusement comprise entre 15 et 40%, de préférence comprise entre 22 et 34%. Une faible transmission énergétique permet de limiter, en période d'ensoleillement, l'échauffement du volume intérieur délimité par le verre, tel qu'un bâtiment ou un véhicule automobile.

25 Pour une variante plus foncée du verre coloré, la TLA4 est comprise entre 20 et 40% et de préférence entre 25 et 35%. Dans ce cas, la TE4 varie entre 10 et 30%, de préférence entre 15 et 25%.

30 De préférence le verre présente une sélectivité supérieure à 1,2, de préférence supérieure à 1,35. Une sélectivité élevée est avantageuse tant pour les applications automobiles qu'architecturales car elle permet de limiter l'échauffement lié au rayonnement solaire et donc d'accroître le confort thermique des occupants du véhicule ou du bâtiment tout en procurant un éclairage naturel élevé et une visibilité au travers du vitrage.

35 En ce qui concerne la couleur du verre selon l'invention, il est souhaitable que sa longueur d'onde dominante en transmission  $\lambda_D$  soit inférieure ou égale à 490 nm. Ceci correspond à un verre dont la couleur en transmission est généralement qualifiée de bleue, qui apparaît agréable à l'oeil humain et qui est très appréciée commercialement, notamment pour des

vitrages de véhicules automobiles. Il est avantageux que le verre présente une  $\lambda_D$  comprise entre 482 et 488nm.

De préférence, la pureté d'excitation en transmission du verre selon l'invention est supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10% ou 5 même à 12%. Ceci correspond à une teinte marquée, souhaitée commercialement. Il est spécialement préféré que la pureté soit comprise entre 15 et 25%.

De préférence, le verre selon l'invention possède un indice moyen de rendu des couleurs ( $I_c$ ) qui répond à l'équation suivante:

10  $I_c > -0.59P + 81$  où P est la valeur absolue (hors pourcentage) de la pureté. De préférence, l'indice moyen de rendu des couleurs répond à l'équation:

$$I_c > -0.59P + 84.$$

15 Pour une pureté donnée du verre, un tel indice traduit une très faible distorsion des couleurs telles que perçues par un observateur à travers une feuille dudit verre.

20 Une valeur élevée de l'indice moyen de rendu des couleurs traduit le fait qu'un observateur aura une perception naturelle de son environnement vu à travers une feuille de verre coloré selon l'invention.

25 Cet avantage est particulièrement apprécié commercialement. En effet, la vision au travers de certains autres verres colorés existant sur le marché est marquée par une déformation des couleurs jugée désagréable par les utilisateurs: en particulier quand l'environnement et les personnes vues au travers de ces verres apparaissent jaunâtres.

Le verre coloré selon l'invention présente de préférence une transmission totale dans l'ultraviolet TUV4 inférieure à 30%. Ceci permet de limiter la décoloration inesthétique des objets, placés à l'intérieur des volumes délimités par les vitrages selon l'invention, sous l'effet du rayonnement solaire ultraviolet.

30 De préférence le verre contient moins de 2%, de préférence moins de 1% de titane, exprimée en poids de  $TiO_2$  par rapport au poids total de verre, ou même moins de 0,1%. Une quantité élevée de  $TiO_2$  risque de conférer une coloration jaune qui n'est pas souhaitée. Dans certains cas du  $TiO_2$  ne sera contenu dans le verre que suite à la présence d'impuretés, sans ajout délibéré.

35 Il est souhaitable que le verre selon l'invention contienne moins de 2% de préférence moins de 1% de cérium, exprimé en poids de  $CeO_2$  par rapport au poids total de verre. Le verre selon l'invention peut contenir moins

de 0.1% de cérium. Le cérium a tendance à entraîner un déplacement de la longueur d'onde dominante vers le vert et le jaune, ce qui va à l'encontre de la teinte préférée. En outre le cérium est un composant très onéreux.

Avantageusement, le verre selon l'invention contient moins de 5 200 parts par million, de préférence moins de 100 parts par million, de nickel, exprimée en poids de NiO par rapport au poids total de verre. La présence de nickel peut nuire à la sélectivité du verre qui le contient car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine de l'infrarouge ce qui conduit à une valeur de transmission énergétique importante. De plus, il procure une coloration jaune au verre. En outre la présence de nickel peut provoquer des difficultés de fabrication du verre (formation de sulfures, inclusions de nickel dans le verre). 10

Avantageusement, le verre selon l'invention contient moins de 1500 parts par million, de préférence moins de 500 parts par million, de manganèse exprimé en poids de MnO<sub>2</sub> par rapport au poids total de verre. Le manganèse sous forme MnO<sub>2</sub> présente un caractère oxydant qui peut modifier l'état rédox du fer et induire une nuance verte. 15

De préférence, le verre selon l'invention contient plus de 2% en poids d'oxyde magnésium MgO par rapport au poids total de verre. La présence de magnésium est favorable à la fusion des constituants lors de 20 l'élaboration du verre.

Avantageusement, le verre selon l'invention contient moins de 30 parts par million de sélénium, de préférence moins de 10 parts par million en poids de Se par rapport au poids total de verre. La présence de sélénium peut conférer au verre une coloration rose ou rouge qui n'est pas souhaitée.

Il est souhaitable que le verre ne contienne pas de composés fluorés ou du moins que ceux-ci ne représentent pas plus de 0,2% en poids de F par rapport au poids du verre. En effet, ces composés entraînent des rejets de four nuisibles à l'environnement et sont de plus corrosifs pour les matériaux réfractaires qui tapissent l'intérieur du four de fabrication. 25

Le verre coloré selon l'invention forme de préférence un vitrage pour véhicule automobile. Il peut par exemple être avantageusement utilisé en tant que vitre latérale ou en tant que lunette arrière de véhicule. 30

Le verre selon l'invention peut être revêtu d'une couche. Par exemple il peut s'agir d'une couche d'oxydes métalliques réduisant son échauffement par le rayonnement solaire et par conséquent celui de l'habitacle d'un véhicule utilisant un tel verre comme vitrage. 35

Les verres selon la présente invention peuvent être fabriqués par des procédés traditionnels. En tant que matières premières, on peut utiliser des

matières naturelles, du verre recyclé, des scories ou une combinaison de ces matières. Les constituants du verre ne sont pas nécessairement ajoutés dans la forme indiquée, mais cette manière de donner les quantités des composants, en équivalents dans les formes indiquées, répond à la pratique courante. En 5 pratique, le fer est généralement ajouté sous forme de potée, le cobalt sous forme de sulfate hydraté, tel que  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , le chrome sous forme de bichromate tel que  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Le céryum est souvent introduit sous forme d'oxyde ou de carbonate, le vanadium, sous forme d'oxyde ou de vanadate de sodium. Le sélénium, lorsqu'il est présent, peut être introduit sous 10 forme élémentaire ou sous forme de sélénite tel que  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  ou  $\text{ZnSeO}_3$ .

D'autres composants sont parfois présents à cause d'impuretés dans les matières premières utilisées pour fabriquer le verre selon l'invention que ce soit dans les matières naturelles, dans le verre recyclé ou dans les scories, de plus en plus utilisées, mais lorsque ces impuretés ne confèrent pas 15 au verre des propriétés se situant hors des limites définies ci-dessus, ces verres sont considérés comme conformes à la présente invention.

La présente invention sera illustrée par les exemples suivants:

### **Exemples 1 à 75**

Le tableau I donne à titre indicatif et non limitatif la composition 20 de base du verre. Il est bien entendu qu'un verre possédant les mêmes propriétés optiques et énergétiques peut être obtenu avec une composition de base ayant des quantités d'oxydes comprises dans les gammes de pourcentages en poids données au début de la présente description.

Les verres selon les exemples contiennent moins de 1% en poids 25 de  $\text{TiO}_2$ , moins de 0,1% de  $\text{CeO}_2$ , moins de 100 parts par million (ppm) de  $\text{NiO}$ , moins de 500 ppm  $\text{MnO}_2$ , moins de 30 ppm Se, plus de 2%  $\text{MgO}$ . Ils ont un indice moyen de rendu des couleurs  $I_c$  à 4mm supérieur à  $(-0.59P+81)$ . La valeur précise de  $I_c$  est mentionnée chaque fois que disponible.

Sauf indication contraire, les verres selon les exemples 30 contiennent moins de 10 ppm  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Tableau I:

#### **ANALYSE verre de base**

|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| $\text{SiO}_2$          | 71,5 à 71,9% |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,8%         |
| $\text{CaO}$            | 8,8%         |
| $\text{MgO}$            | 4,2%         |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 14,1%        |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0,1%         |

SO<sub>3</sub>                    0,05 à 0,45%

Les tableaux suivants donnent les concentrations des composants, les propriétés optiques et énergétiques de verres selon l'invention. Les concentrations sont déterminées par fluorescence X du verre et converties en l'espèce moléculaire indiquée.

5                        La valeur de la transmission lumineuse T<sub>x</sub> du verre produit à une épaisseur x peut être convertie en une valeur de transmission lumineuse T<sub>y</sub> à une épaisseur y par la formule suivante:

$$T_y = (1 - \rho)^2 \left[ \frac{T_x}{(1 - \rho)^2} \right]^{\frac{y}{x}} \text{ avec } \rho = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \text{ et } n=1.5$$

Tableaux II-XIV :

| exemple                              | n°1    | n°2    | n°3    | n°4    | n°5    | n°6    |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 36,28  | 34,26  | 33,20  | 27,02  | 40,00  | 25,35  |
| FeO (%)                              | 0,24   | 0,23   | 0,22   | 0,19   | 0,30   | 0,18   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,726  | 0,731  | 0,747  | 0,766  | 0,825  | 0,774  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  |        |        | 36     |        | 120    |        |
| Co (ppm)                             | 107    | 66     | 113    | 111    | 91     | 73     |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 208    | 232    | 53     | 44     | 40     | 49     |
| x                                    | 0,2516 | 0,2679 | 0,2494 | 0,2541 | 0,2547 | 0,2695 |
| y                                    | 0,2844 | 0,3059 | 0,271  | 0,2753 | 0,2910 | 0,295  |
| Lambda nm                            | 484,1  | 488    | 481,4  | 481,6  | 485,3  | 484,4  |
| P (%)                                | 24,6   | 16,5   | 27     | 24,8   | 22,8   | 17     |
| TLA 4mm (%)                          | 41,2   | 49,2   | 43,9   | 44,7   | 43,5   | 53,5   |
| TE 4mm (%)                           | 30,9   | 34,3   | 33,8   | 36,8   | 29,1   | 40,8   |
| T uvt 4mm (%)                        | 19,3   | 19,2   | 20,8   | 17,9   | 18,8   | 18,8   |
| Selectivité                          | 1,33   | 1,43   | 1,30   | 1,21   | 1,5    | 1,31   |
| Ic                                   | 71,8   | 77,2   | 73,9   | 76,2   |        | 81,5   |

| exemple                              | n°7    | n°8    | n°9    | n°10   | n°11   | n°12   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 26,30  | 31,77  | 31,92  | 40     | 31,55  | 33,13  |
| FeO (%)                              | 0,19   | 0,23   | 0,24   | 0,30   | 0,25   | 0,27   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,79   | 0,792  | 0,843  | 0,825  | 0,892  | 0,897  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  |        |        | 240    |        |        |        |
| Co (ppm)                             | 113    | 71     | 86     | 91     | 48     | 91     |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 240    | 49     | 134    | 0      | 138    | 154    |
| x                                    | 0,2567 | 0,2652 | 0,2606 | 0,2549 | 0,2751 | 0,2576 |
| y                                    | 0,2888 | 0,2929 | 0,2928 | 0,2899 | 0,3139 | 0,2919 |
| Lambda nm                            | 484,5  | 484,5  | 485,1  | 485,0  | 490,2  | 485,2  |
| P (%)                                | 22,3   | 18,8   | 20,5   | 22,9   | 13,2   | 21,7   |
| TLA 4mm (%)                          | 42,6   | 51,2   | 45,8   | 43,5   | 52,2   | 43,3   |
| TE 4mm (%)                           | 35     | 35,9   | 32,3   | 29,2   | 33,3   | 29,7   |
| T uvt 4mm (%)                        | 18     | 19     | 16,8   | 18,5   | 14,4   | 15,3   |
| Selectivité                          | 1,22   | 1,43   | 1,42   | 1,49   | 1,57   | 1,46   |
| Ic                                   | 74,3   | 79,2   | 76     |        | 79,9   | 74,2   |

| exemple                              | n°13   | n°14   | n°15   | n°16   | n°17   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 38     | 37,90  | 44,78  | 38,32  | 44,91  |
| FeO (%)                              | 0,28   | 0,29   | 0,32   | 0,29   | 0,33   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,8250 | 0,853  | 0,801  | 0,852  | 0,818  |
| SO <sub>3</sub> (%)                  |        | 0,087  | 0,048  | 0,097  | 0,062  |
| Co (ppm)                             | 95     | 89     | 68     | 81     | 72     |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  | 240    |        |        | 482    | 648    |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 0      | 120    | 98     | 147    | 137    |
| x                                    | 0,2550 | 0,2605 | 0,2569 | 0,2612 | 0,2562 |
| y                                    | 0,2890 | 0,2968 | 0,2951 | 0,3004 | 0,2967 |
| Lambda nm                            | 484,8  | 486,1  | 486,1  | 487    | 486,5  |
| P (%)                                | 22,9   | 20,12  | 21,62  | 19,5   | 21,71  |
| TLA 4mm (%) (1)                      | 43,39  | 44,58  | 42,74  | 43,4   | 41,85  |
| TE 4mm (%) (1)                       | 29,97  | 28,9   | 26,52  | 28,13  | 25,64  |
| T uvt 4mm (%)                        | 18,25  | 14,1   | 14,28  | 12,41  | 13,82  |
| Selectivité                          | 1,45   | 1,54   | 1,61   | 1,54   | 1,63   |
| Ic                                   |        |        |        |        |        |

| exemple                              | n°18   | n°19   | n°20   | n°21   | n°22   | n°23   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,7    | 0,75   | 0,8    | 0,85   | 0,7    | 0,75   |
| Co (ppm)                             | 80     | 70     | 65     | 60     | 80     | 70     |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  |        |        |        |        |        |        |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 232    | 210    | 180    | 230    | 232    | 210    |
| FeO (%)                              | 0,2394 | 0,2565 | 0,2736 | 0,2907 | 0,2646 | 0,2835 |
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 38     | 38     | 38     | 38     | 42     | 42     |
| x                                    | 0,2598 | 0,2630 | 0,2642 | 0,2666 | 0,2565 | 0,2596 |
| y                                    | 0,2961 | 0,3008 | 0,3025 | 0,3095 | 0,2939 | 0,2987 |
| TLA 4mm (%)                          | 45,77  | 46,90  | 47,20  | 46,88  | 44,20  | 45,33  |
| TE 4mm (%)                           | 31,77  | 31,23  | 30,40  | 29,12  | 29,16  | 28,61  |
| T uvt 4mm (%)                        | 20,05  | 18,75  | 17,47  | 16,36  | 20,06  | 18,76  |
| Selectivité                          | 1,44   | 1,50   | 1,55   | 1,61   | 1,52   | 1,58   |
| Lambda (nm)                          | 486,0  | 486,9  | 487,3  | 489,1  | 485,8  | 486,7  |
| P (%)                                | 20,4   | 18,8   | 18,2   | 16,7   | 21,9   | 20,2   |

| exemple                              | n°24   | n°25   | n°26   | n°27   | n°28   | n°29   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,8    | 0,85   | 0,7    | 0,75   | 0,8    | 0,85   |
| Co (ppm)                             | 65     | 60     | 105    | 90     | 90     | 80     |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  |        |        |        |        |        |        |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 180    | 230    | 110    | 150    | 180    | 220    |
| FeO (%)                              | 0,3024 | 0,3213 | 0,2268 | 0,2430 | 0,2592 | 0,2754 |
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 42     | 42     | 36     | 36     | 36     | 36     |
| x                                    | 0,2609 | 0,2632 | 0,2513 | 0,2571 | 0,2574 | 0,2615 |
| y                                    | 0,3003 | 0,3074 | 0,2783 | 0,2898 | 0,2930 | 0,3019 |
| TLA 4mm (%)                          | 45,63  | 45,31  | 42,86  | 44,38  | 43,33  | 43,97  |
| TE 4mm (%)                           | 27,79  | 26,51  | 32,47  | 31,89  | 30,40  | 29,49  |
| T uvt 4mm (%)                        | 17,48  | 16,37  | 19,68  | 18,47  | 17,36  | 16,20  |
| Selectivité                          | 1,64   | 1,71   | 1,32   | 1,39   | 1,43   | 1,49   |
| Lambda (nm)                          | 487,0  | 488,7  | 482,8  | 484,7  | 485,5  | 487,4  |
| P (%)                                | 19,6   | 18,1   | 25,5   | 22,1   | 21,6   | 19,3   |

| exemple                              | n°30   | n°31   | n°32   | n°33   | n°34   | n°35   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,88   | 0,85   | 0,82   | 0,8    | 0,81   | 0,6    |
| Co (ppm)                             | 95     | 75     | 85     | 95     | 105    | 130    |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  |        |        |        |        |        | 253    |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 105    | 50     | 235    | 185    | 171    | 110    |
| FeO (%)                              | 0,3406 | 0,3443 | 0,3321 | 0,2952 | 0,2843 | 0,1728 |
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 43     | 45     | 45     | 41     | 39     | 32     |
| x                                    | 0,2484 | 0,2534 | 0,2525 | 0,2515 | 0,2493 | 0,2475 |
| y                                    | 0,2834 | 0,2881 | 0,2949 | 0,2881 | 0,2834 | 0,2677 |
| TLA 4mm (%)                          | 39,01  | 42,66  | 39,93  | 40,45  | 39,43  | 42,37  |
| TE 4mm (%)                           | 23,83  | 24,91  | 23,99  | 26,78  | 27,27  | 36,25  |
| T uvt 4mm (%)                        | 15,38  | 15,81  | 17,00  | 17,43  | 17,24  | 19,15  |
| Selectivité                          | 1,64   | 1,71   | 1,66   | 1,51   | 1,45   | 1,17   |
| Lambda (nm)                          | 484,3  | 484,8  | 486,4  | 485,0  | 484,2  | 480,9  |
| P (%)                                | 25,9   | 23,6   | 23,2   | 24,3   | 25,6   | 28,1   |

| exemple                              | n°36   | n°37   | n°38   | n°39   | n°40   | n°41   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,7    | 0,8    | 0,62   | 0,68   | 0,82   | 0,62   |
| Co (ppm)                             | 145    | 158    | 115    | 123    | 95     | 85     |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  | 52     | 480    | 852    | 942    | 483    | 852    |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 231    | 15     | 52     | 87     | 158    | 52     |
| FeO (%)                              | 0,1890 | 0,2016 | 0,1730 | 0,1897 | 0,2214 | 0,1786 |
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 30     | 28     | 31     | 31     | 30     | 32     |
| x                                    | 0,2439 | 0,2399 | 0,2565 | 0,2544 | 0,2633 | 0,2666 |
| y                                    | 0,2691 | 0,2568 | 0,2801 | 0,2810 | 0,2978 | 0,2948 |
| TLA 4mm (%)                          | 38,61  | 35,78  | 43,56  | 40,61  | 44,62  | 48,45  |
| TE 4mm (%)                           | 33,56  | 32,04  | 36,82  | 34,40  | 33,41  | 38,08  |
| T uvt 4mm (%)                        | 17,66  | 13,93  | 17,02  | 15,55  | 13,26  | 16,78  |
| Selectivité                          | 1,15   | 1,12   | 1,18   | 1,18   | 1,34   | 1,27   |
| Lambda (nm)                          | 481,8  | 479,9  | 482,4  | 482,9  | 486,1  | 484,8  |
| P (%)                                | 29,2   | 32,1   | 23,4   | 24,0   | 19,0   | 18,1   |

| exemple                              | n°42   | n°43   | n°44   | n°45   | n°46   | n°47   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,7    | 0,852  | 0,825  | 0,72   | 0,88   | 0,62   |
| Co (ppm)                             | 65     | 72     | 95     | 112    | 98     | 125    |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  | 8      |        | 240    | 389    | 625    | 12     |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 198    | 215    | 0      | 125    | 242    | 238    |
| FeO (%)                              | 0,1922 | 0,2147 | 0,30   | 0,2203 | 0,2851 | 0,1841 |
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 30,5   | 28     | 40     | 34     | 36     | 33     |
| x                                    | 0,2719 | 0,2711 | 0,2535 | 0,2530 | 0,2590 | 0,2488 |
| y                                    | 0,3065 | 0,3088 | 0,2879 | 0,2813 | 0,3020 | 0,2757 |
| TLA 4mm (%)                          | 52,89  | 50,08  | 42,84  | 42,25  | 39,64  | 42,32  |
| TE 4mm (%)                           | 38,60  | 35,70  | 28,9   | 32,66  | 27,03  | 34,99  |
| T uvt 4mm (%)                        | 17,04  | 13,58  | 18,54  | 15,91  | 11,75  | 19,49  |
| Selectivité                          | 1,37   | 1,40   | 1,48   | 1,29   | 1,47   | 1,21   |
| Lambda (nm)                          | 487,9  | 488,7  | 484,7  | 483,2  | 487,5  | 482,5  |
| P (%)                                | 15,0   | 15,1   | 23,6   | 24,5   | 20,2   | 26,7   |

| exemple                              | n°48   | n°49   | n°50   | n°51   | n°52   | n°53   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,69   | 0,82   | 0,55   | 0,69   | 0,88   | 0,63   |
| Co (ppm)                             | 95     | 94     | 87     | 85     | 62     | 114    |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  | 357    |        |        | 275    |        |        |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 69     | 210    | 123    |        | 175    | 234    |
| FeO (%)                              | 0,2360 | 0,2731 | 0,1708 | 0,2329 | 0,3049 | 0,2381 |
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 38     | 37     | 34,5   | 37,5   | 38,5   | 42     |
| x                                    | 0,2550 | 0,2557 | 0,2599 | 0,2576 | 0,2654 | 0,2452 |
| y                                    | 0,2828 | 0,2918 | 0,2846 | 0,2824 | 0,3062 | 0,2762 |
| TLA 4mm (%)                          | 44,70  | 43,23  | 50,50  | 47,47  | 47,58  | 40,64  |
| TE 4mm (%)                           | 32,29  | 29,28  | 38,97  | 33,77  | 28,97  | 29,59  |
| T uvt 4mm (%)                        | 16,44  | 14,52  | 20,61  | 16,40  | 12,78  | 19,21  |
| Selectivité                          | 1,38   | 1,48   | 1,30   | 1,41   | 1,64   | 1,37   |
| Lambda (nm)                          | 483,3  | 485,4  | 483,0  | 482,8  | 488,2  | 483,2  |
| P (%)                                | 23,6   | 22,4   | 21,6   | 22,7   | 17,4   | 27,9   |

| exemple                              | n°54   | n°55   | n°56   | n°57   | n°58   | n°59   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,75   | 0,87   | 0,6    | 0,69   | 0,85   | 0,61   |
| Co (ppm)                             | 99     | 135    | 78     | 117    | 104    | 78     |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  |        |        | 359    | 482    | 152    | 102    |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 210    | 52     |        | 198    | 212    |        |
| FeO (%)                              | 0,2633 | 0,3210 | 0,2052 | 0,2298 | 0,3213 | 0,2361 |
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 39     | 41     | 38     | 37     | 42     | 43     |
| x                                    | 0,2524 | 0,2349 | 0,2605 | 0,2504 | 0,2487 | 0,2548 |
| y                                    | 0,2866 | 0,2593 | 0,2847 | 0,2826 | 0,2868 | 0,2789 |
| TLA 4mm (%)                          | 42,70  | 34,89  | 49,69  | 39,79  | 38,51  | 48,41  |
| TE 4mm (%)                           | 29,50  | 23,64  | 36,14  | 30,61  | 24,36  | 32,97  |
| T uvt 4mm (%)                        | 16,21  | 13,35  | 18,26  | 16,60  | 13,56  | 18,64  |
| Selectivité                          | 1,45   | 1,48   | 1,37   | 1,30   | 1,58   | 1,47   |
| Lambda (nm)                          | 484,5  | 481,2  | 482,9  | 483,9  | 485,0  | 482,4  |
| P (%)                                | 24,1   | 33,6   | 21,4   | 25,3   | 25,4   | 24,1   |

| exemple                              | n°60   | n°61   | n°62   | n°63   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,75   | 0,85   | 0,875  | 0,825  |
| Co (ppm)                             | 63     | 58     | 87     | 95     |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  |        | 25     |        |        |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 85     | 185    | 180    | 120    |
| FeO (%)                              | 0,2768 | 0,2984 | 0,28   | 0,28   |
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 41     | 39     | 35     | 38     |
| x                                    | 0,2621 | 0,2668 | 0,2608 | 0,2551 |
| y                                    | 0,2953 | 0,3083 | 0,3049 | 0,2940 |
| TLA 4mm (%)                          | 49,24  | 48,41  | 43,70  | 43,06  |
| TE 4mm (%)                           | 31,21  | 29,60  | 29,94  | 29,59  |
| T uvt 4mm (%)                        | 15,65  | 13,42  | 17,07  | 18,90  |
| Selectivité                          | 1,58   | 1,64   | 1,46   | 1,46   |
| Lambda (nm)                          | 485,5  | 488,7  | 488,2  | 486,0  |
| P (%)                                | 19,7   | 16,7   | 19,2   | 22,4   |

| exemple                              | n°64   | n°65   | n°66   | n°67   | n°68   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,825  | 0,825  | 0,825  | 0,8    | 0,85   |
| Co (ppm)                             | 95     | 95     | 95     | 86     | 82     |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  |        |        |        |        |        |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 80     | 80     | 50     | 40     | 60     |
| FeO (%)                              | 0,28   | 0,30   | 0,30   | 0,29   | 0,30   |
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 38     | 40     | 40     | 40     | 39     |
| x                                    | 0,2546 | 0,2531 | 0,2527 | 0,2558 | 0,2580 |
| y                                    | 0,2913 | 0,2902 | 0,2881 | 0,2914 | 0,2965 |
| TLA 4mm (%)                          | 43,43  | 42,88  | 43,16  | 45,26  | 45,06  |
| TE 4mm (%)                           | 29,83  | 28,76  | 28,94  | 30,27  | 29,53  |
| T uvt 4mm (%)                        | 18,87  | 19,16  | 19,14  | 19,70  | 18,17  |
| Selectivité                          | 1,46   | 1,49   | 1,49   | 1,50   | 1,53   |
| lambda (nm)                          | 485,4  | 485,3  | 484,9  | 485,3  | 486,3  |
| pureté (%)                           | 22,8   | 23,5   | 23,9   | 22,4   | 21,1   |

| exemple                              | n°69   | n°70   | n°71   | n°72   | n°73   |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,85   | 0,84   | 0,82   | 0,8    | 0,8    |
| Co (ppm)                             | 84     | 98     | 98     | 102    | 89     |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  |        |        |        |        |        |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 85     | 92     | 115    | 135    | 153    |
| FeO (%)                              | 0,32   | 0,31   | 0,30   | 0,27   | 0,30   |
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 42     | 41     | 41     | 38     | 41     |
| x                                    | 0,2553 | 0,2513 | 0,2517 | 0,2530 | 0,2554 |
| y                                    | 0,2954 | 0,2892 | 0,2903 | 0,2909 | 0,2969 |
| TLA 4mm (%)                          | 43,66  | 41,69  | 41,87  | 42,22  | 43,43  |
| TE 4mm (%)                           | 27,63  | 27,53  | 27,96  | 29,77  | 28,86  |
| T uvt 4mm (%)                        | 18,64  | 18,94  | 19,49  | 19,67  | 19,96  |
| Selectivité                          | 1,58   | 1,51   | 1,50   | 1,42   | 1,50   |
| lambda (nm)                          | 486,3  | 485,3  | 485,5  | 485,5  | 486,6  |
| pureté (%)                           | 22,2   | 24,2   | 24,0   | 23,4   | 22,0   |

| exemple                              | n°74   | n°75   |
|--------------------------------------|--------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)   | 0,83   | 0,825  |
| Co (ppm)                             | 94     | 95     |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)  |        | 120    |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) | 172    | 40     |
| FeO (%)                              | 0,30   | 0,28   |
| Fe <sup>2+</sup> /FeTot (%)          | 40     | 38     |
| x                                    | 0,2546 | 0,2548 |
| y                                    | 0,2970 | 0,2902 |
| TLA 4mm (%)                          | 42,09  | 43,41  |
| TE 4mm (%)                           | 28,12  | 29,90  |
| T uvt 4mm (%)                        | 19,08  | 18,56  |
| Selectivité                          | 1,50   | 1,45   |
| lambda (nm)                          | 486,7  | 485,1  |
| pureté (%)                           | 22,3   | 22,9   |

## REVENDICATIONS

1. Verre sodo-calcique coloré qui comprend :

- du fer en une quantité qui, exprimée en poids d'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par rapport au poids total de verre, est comprise entre 0,5 et 0,9% (quantité de fer total),
- 5 - du fer ferreux en une quantité qui, exprimée en poids d'atomes de  $\text{Fe}^{2+}$  par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre, est comprise entre 25 et 45% (rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  total),
- du cobalt en une quantité qui, exprimée en poids de Co par rapport au poids total de verre est d'au moins 5 parts par million,
- 10 - du chrome et/ou du vanadium

et le verre présente:

- une transmission lumineuse, mesurée sous illuminant A et calculée pour une épaisseur de 4 mm, comprise entre 20 et 60% (TLA4),
- une transmission énergétique, mesurée selon la distribution Moon et calculée pour une épaisseur de 4 mm, comprise entre 10 et 50% (TE4) et
- 15 - une longueur d'onde dominante en transmission  $\lambda_D$  inférieure à 491 nm.

2. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de fer total est inférieure ou égale à 0,89%, de préférence inférieure ou égale à 0,88%.

20 3. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité de fer total est d'au moins 0,7%, de préférence au moins 0,75%.

25 4. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de cobalt, est inférieure ou égale à 300 parts par million.

5. Verre sodo-calcique selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de cobalt est comprise entre 20 et 200 parts par million, de préférence entre 60 et 120 parts par million.

30 6. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité de chrome est supérieure à 10 parts par million, de préférence supérieure à 20 parts par million, exprimé en poids de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par rapport au poids total de verre.

7. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la quantité de chrome est inférieure ou égale à 300 parts

par million, de préférence inférieure ou égale à 250 parts par million, exprimé en poids de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport au poids total de verre.

8. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le verre comprend du vanadium en une quantité qui, 5 exprimée en poids de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par rapport au poids total de verre est comprise entre 50 et 500 parts par million.

9. Verre sodo-calcique coloré selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa transmission lumineuse TLA4 est comprise entre 25 et 55%, de préférence entre 38 et 52%.

10. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa transmission énergétique TE4 est comprise entre 15 et 40%, de préférence entre 22 et 34%.

11. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une sélectivité supérieure à 1,2, de 15 préférence supérieure à 1,35.

12. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa longueur d'onde dominante en transmission λ<sub>D</sub> est inférieure ou égale à 490 nm.

13. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications 20 précédentes, caractérisé en ce que sa pureté d'excitation en transmission est supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10%.

14. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 2%, de préférence moins de 1% de titane, exprimée en poids de TiO<sub>2</sub> par rapport au poids total de 25 verre.

15. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 0,1% de titane, exprimée en poids de TiO<sub>2</sub> par rapport au poids total de verre.

16. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications 30 précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 2% de préférence moins de 1% de cérium, exprimé en poids de CeO<sub>2</sub> par rapport au poids total de verre.

17. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 200 parts par million, de 35 préférence moins de 100 parts par million, de nickel, exprimée en poids de NiO par rapport au poids total de verre.

18. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 1500 parts per million,

de préférence moins de 500 parts par million, de manganèse exprimé en poids de MnO<sub>2</sub> par rapport au poids total de verre.

19. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient plus de 2% en poids d'oxyde de magnésium MgO par rapport au poids total de verre.

20. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 30 parts par million de sélénium, de préférence moins de 10 parts par million en poids de Se par rapport au poids total de verre.

10 21. Verre sodo-calcique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une couche.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ~~nter~~ Application No  
PCT/EP 01/06861

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C03C3/087 C03C4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 0 816 296 A (PPG INDUSTRIES INC)<br>7 January 1998 (1998-01-07)<br>examples 101,106,109,130,150<br>page 2, line 29 - line 39<br>page 3, line 57 - line 58<br>page 5, line 1 - line 2<br>page 18, line 3 - line 7<br>— | 1-21                  |
| X          | GB 2 289 273 A (GLAVERBEL)<br>15 November 1995 (1995-11-15)<br>examples 1-4,6<br>—   | 1-21                  |
| X          | US 5 688 727 A (SHELESTAK LARRY J ET AL)<br>18 November 1997 (1997-11-18)<br>examples 15-23; tables 5,7<br>—   | 1-21                  |
|            |  | -/-                   |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

17 October 2001

06/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Somann, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
inal Application No  
PCT/EP 01/06861

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| P, X   | WO 01 17920 A (PPG IND OHIO INC)<br>15 March 2001 (2001-03-15)<br>examples 101,106,109,130,150<br>----                          | 1-21                  |
| A  | JP 11 217234 A (ASAHI GLASS CO LTD)<br>10 August 1999 (1999-08-10)<br>examples 4,7<br>----                                      | 1-21                  |
| A  | JP 10 095632 A (CENTRAL GLASS CO LTD)<br>14 April 1998 (1998-04-14)<br>example 5<br>----  | 1-21                  |
| A  | GB 2 315 487 A (PILKINGTON PLC)<br>4 February 1998 (1998-02-04)<br>examples 1-4<br>----   | 1-21                  |
| A  | EP 0 849 233 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD)<br>24 June 1998 (1998-06-24)<br>Comparative example 3<br>----                        | 1-21                  |
| A  | EP 0 798 271 A (ASAHI GLASS CO LTD)<br>1 October 1997 (1997-10-01)<br>example 3<br>----   | 1-21                  |
| A  | EP 0 803 479 A (ASAHI GLASS CO LTD)<br>29 October 1997 (1997-10-29)<br>examples 15-23; tables 5,7<br>examples 8,9,21,22<br>---- | 1-21                  |
| A  | US 5 545 596 A (ALVAREZ CASARIEGO PEDRO<br>ET AL) 13 August 1996 (1996-08-13)<br>example 4<br>-----                             | 1-21                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte nal Application No

PCT/EP 01/06861

| Patent document cited in search report | Publication date |  | Patent family member(s)   | Publication date   |
|--|------------------|--|---|--|
| EP 0816296                             | A 07-01-1998     |  | AT 199369 T<br>AU 691144 B2<br>AU 2843797 A<br>BR 9702552 A<br>CA 2209122 A1<br>CN 1176230 A<br>DE 69704136 D1<br>DE 69704136 T2<br>DK 816296 T3<br>EP 0816296 A1<br>EP 0936197 A1<br>ES 2157499 T3<br>JP 3170225 B2<br>JP 10114539 A<br>JP 2001220171 A<br>KR 241647 B1<br>NZ 328222 A   | 15-03-2001<br>07-05-1998<br>05-02-1998<br>10-11-1998<br>02-01-1998<br>18-03-1998<br>05-04-2001<br>02-08-2001<br>26-03-2001<br>07-01-1998<br>18-08-1999<br>16-08-2001<br>28-05-2001<br>06-05-1998<br>14-08-2001<br>01-02-2000<br>25-03-1998   |
| GB 2289273                             | A 15-11-1995     |  | LU 88486 A1<br>AU 690963 B2<br>AU 1797095 A<br>BE 1009686 A3<br>BR 9501695 A<br>CA 2148954 A1<br>CH 689979 A5<br>CZ 9501205 A3<br>DE 19517121 A1<br>ES 2123373 A1<br>FR 2719838 A1<br>IT T0950346 A1<br>JP 3127194 B2<br>JP 8059287 A<br>NL 1000336 C2<br>NL 1000336 A1<br>PT 101699 A ,B<br>SE 511206 C2<br>SE 9501727 A<br>US 5728471 A | 01-12-1995<br>07-05-1998<br>16-11-1995<br>01-07-1997<br>12-12-1995<br>12-11-1995<br>29-02-2000<br>14-02-1996<br>16-11-1995<br>01-01-1999<br>17-11-1995<br>13-11-1995<br>22-01-2001<br>05-03-1996<br>12-02-1997<br>13-11-1995<br>29-12-1995<br>23-08-1999<br>12-11-1995<br>17-03-1998 |
| US 5688727                             | A 18-11-1997     |  | AU 685370 A1<br>BR 9702479 A<br>CA 2206826 A1<br>CN 1172777 A<br>DE 814064 T1<br>EP 1132350 A1<br>EP 0814064 A1<br>JP 10067538 A<br>KR 276130 B1<br>NZ 314790 A   | 15-01-1998<br>15-09-1998<br>17-12-1997<br>11-02-1998<br>07-06-2001<br>12-09-2001<br>29-12-1997<br>10-03-1998<br>15-12-2000<br>24-09-1998   |
| WO 0117920                             | A 15-03-2001     |  | AU 6780500 A<br>WO 0117920 A1   | 10-04-2001<br>15-03-2001   |
| JP 11217234                            | A 10-08-1999     |  | NONE  |  |
| JP 10095632                            | A 14-04-1998     |  | NONE  |  |
| GB 2315487                             | A 04-02-1998     |  | NONE  |  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|       |                    |
|-------|--------------------|
| Int'l | na! Application No |
| PCT   | EP 01/06861        |

| Patent document cited in search report |   | Publication date |  | Patent family member(s)   | Publication date   |
|--|---|------------------|--|---|--|
| EP 0849233                             | A | 24-06-1998       | JP<br>EP<br>US   | 10182183 A<br>0849233 A1<br>5998316 A   | 07-07-1998<br>24-06-1998<br>07-12-1999   |
| EP 0798271                             | A | 01-10-1997       | JP<br>EP<br>US   | 9315835 A<br>0798271 A1<br>5905047 A  | 09-12-1997<br>01-10-1997<br>18-05-1999   |
| EP 0803479                             | A | 29-10-1997       | DE<br>EP<br>US<br>WO   | 69613346 D1<br>0803479 A1<br>6071840 A<br>9717303 A1  | 19-07-2001<br>29-10-1997<br>06-06-2000<br>15-05-1997   |
| US 5545596                             | A | 13-08-1996       | FR<br>US<br>AT<br>AT<br>CA<br>CZ<br>CZ<br>DE<br>DE<br>DK<br>DK<br>EP<br>EP<br>ES<br>ES<br>WO<br>JP<br>KR<br>PL<br>PL<br>SK<br>US | 2682101 A1<br>5582455 A<br>156103 T<br>201191 T<br>2097189 A1<br>9301210 A3<br>286111 B6<br>69221244 D1<br>69221244 T2<br>536049 T3<br>768284 T3<br>0536049 A1<br>0768284 A2<br>2107515 T3<br>2158987 T3<br>9307095 A1<br>6503300 T<br>253606 B1<br>299429 A1<br>170583 B1<br>70593 A3<br>5985780 A | 09-04-1993<br>10-12-1996<br>15-08-1997<br>15-06-2001<br>04-04-1993<br>18-05-1994<br>12-01-2000<br>04-09-1997<br>19-03-1998<br>09-03-1998<br>20-08-2001<br>07-04-1993<br>16-04-1997<br>01-12-1997<br>16-09-2001<br>15-04-1993<br>14-04-1994<br>15-04-2000<br>21-03-1994<br>31-01-1997<br>06-10-1993<br>16-11-1999 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Det Internationale No  
PCT/EP 01/06861

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C03C3/087 C03C4/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| X         | EP 0 816 296 A (PPG INDUSTRIES INC)<br>7 janvier 1998 (1998-01-07)<br>exemples 101, 106, 109, 130, 150<br>page 2, ligne 29 - ligne 39<br>page 3, ligne 57 - ligne 58<br>page 5, ligne 1 - ligne 2<br>page 18, ligne 3 - ligne 7 | 1-21                          |
| X         | GB 2 289 273 A (GLAVERBEL)<br>15 novembre 1995 (1995-11-15)<br>exemples 1-4, 6  | 1-21                          |
| X         | US 5 688 727 A (SHELESTAK LARRY J ET AL)<br>18 novembre 1997 (1997-11-18)<br>exemples 15-23; tableaux 5, 7  | 1-21                          |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 octobre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Somann, K

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der Internationale No  
PCT/EP 01/06861

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                   | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| P, X      | WO 01 17920 A (PPG IND OHIO INC)<br>15 mars 2001 (2001-03-15)<br>exemples 101,106,109,130,150<br>---                             | 1-21                          |
| A         | JP 11 217234 A (ASAHI GLASS CO LTD)<br>10 août 1999 (1999-08-10)<br>exemples 4,7<br>---  | 1-21                          |
| A         | JP 10 095632 A (CENTRAL GLASS CO LTD)<br>14 avril 1998 (1998-04-14)<br>exemple 5<br>---  | 1-21                          |
| A         | GB 2 315 487 A (PILKINGTON PLC)<br>4 février 1998 (1998-02-04)<br>exemples 1-4<br>---  | 1-21                          |
| A         | EP 0 849 233 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD)<br>24 juin 1998 (1998-06-24)<br>Comparative example 3<br>---                          | 1-21                          |
| A         | EP 0 798 271 A (ASAHI GLASS CO LTD)<br>1 octobre 1997 (1997-10-01)<br>exemple 3<br>---   | 1-21                          |
| A         | EP 0 803 479 A (ASAHI GLASS CO LTD)<br>29 octobre 1997 (1997-10-29)<br>exemples 15-23; tableaux 5,7<br>exemples 8,9,21,22<br>--- | 1-21                          |
| A         | US 5 545 596 A (ALVAREZ CASARIEGO PEDRO<br>ET AL) 13 août 1996 (1996-08-13)<br>exemple 4<br>---                                  | 1-21                          |

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

 Del Internationale No  
 PCT/EP 01/06861

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication |  | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)  |  | Date de<br>publication   |
|---|---|------------------------|--|--|--|--|
| EP 0816296                                      | A | 07-01-1998             | AT<br>AU<br>AU<br>BR<br>CA<br>CN<br>DE<br>DE<br>DK<br>EP<br>EP<br>ES<br>JP<br>JP<br>JP<br>KR<br>NZ                   | 199369 T<br>691144 B2<br>2843797 A<br>9702552 A<br>2209122 A1<br>1176230 A<br>69704136 D1<br>69704136 T2<br>816296 T3<br>0816296 A1<br>0936197 A1<br>2157499 T3<br>3170225 B2<br>10114539 A<br>2001220171 A<br>241647 B1<br>328222 A   |  | 15-03-2001<br>07-05-1998<br>05-02-1998<br>10-11-1998<br>02-01-1998<br>18-03-1998<br>05-04-2001<br>02-08-2001<br>26-03-2001<br>07-01-1998<br>18-08-1999<br>16-08-2001<br>28-05-2001<br>06-05-1998<br>14-08-2001<br>01-02-2000<br>25-03-1998   |
| GB 2289273                                      | A | 15-11-1995             | LU<br>AU<br>AU<br>BE<br>BR<br>CA<br>CH<br>CZ<br>DE<br>ES<br>FR<br>IT<br>JP<br>JP<br>NL<br>NL<br>PT<br>SE<br>SE<br>US | 88486 A1<br>690963 B2<br>1797095 A<br>1009686 A3<br>9501695 A<br>2148954 A1<br>689979 A5<br>9501205 A3<br>19517121 A1<br>2123373 A1<br>2719838 A1<br>T0950346 A1<br>3127194 B2<br>8059287 A<br>1000336 C2<br>1000336 A1<br>101699 A , B<br>511206 C2<br>9501727 A<br>5728471 A |  | 01-12-1995<br>07-05-1998<br>16-11-1995<br>01-07-1997<br>12-12-1995<br>12-11-1995<br>29-02-2000<br>14-02-1996<br>16-11-1995<br>01-01-1999<br>17-11-1995<br>13-11-1995<br>22-01-2001<br>05-03-1996<br>12-02-1997<br>13-11-1995<br>29-12-1995<br>23-08-1999<br>12-11-1995<br>17-03-1998 |
| US 5688727                                      | A | 18-11-1997             | AU<br>BR<br>CA<br>CN<br>DE<br>EP<br>EP<br>JP<br>KR<br>NZ   | 685370 A1<br>9702479 A<br>2206826 A1<br>1172777 A<br>814064 T1<br>1132350 A1<br>0814064 A1<br>10067538 A<br>276130 B1<br>314790 A  |  | 15-01-1998<br>15-09-1998<br>17-12-1997<br>11-02-1998<br>07-06-2001<br>12-09-2001<br>29-12-1997<br>10-03-1998<br>15-12-2000<br>24-09-1998   |
| WO 0117920                                      | A | 15-03-2001             | AU<br>WO   | 6780500 A<br>0117920 A1  |  | 10-04-2001<br>15-03-2001   |
| JP 11217234                                     | A | 10-08-1999             | AUCUN  |  |  |  |
| JP 10095632                                     | A | 14-04-1998             | AUCUN  |  |  |  |
| GB 2315487                                      | A | 04-02-1998             | AUCUN  |  |  |  |

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Der Internationale No  
PCT/EP 01/06861

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication |  | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)   | Date de<br>publication   |
|---|---|------------------------|--|---|--|
| EP 0849233                                      | A | 24-06-1998             | JP<br>EP<br>US   | 10182183 A<br>0849233 A1<br>5998316 A   | 07-07-1998<br>24-06-1998<br>07-12-1999   |
| EP 0798271                                      | A | 01-10-1997             | JP<br>EP<br>US   | 9315835 A<br>0798271 A1<br>5905047 A  | 09-12-1997<br>01-10-1997<br>18-05-1999   |
| EP 0803479                                      | A | 29-10-1997             | DE<br>EP<br>US<br>WO   | 69613346 D1<br>0803479 A1<br>6071840 A<br>9717303 A1  | 19-07-2001<br>29-10-1997<br>06-06-2000<br>15-05-1997   |
| US 5545596                                      | A | 13-08-1996             | FR<br>US<br>AT<br>AT<br>CA<br>CZ<br>CZ<br>DE<br>DE<br>DK<br>DK<br>EP<br>EP<br>ES<br>ES<br>WO<br>JP<br>KR<br>PL<br>PL<br>SK<br>US | 2682101 A1<br>5582455 A<br>156103 T<br>201191 T<br>2097189 A1<br>9301210 A3<br>286111 B6<br>69221244 D1<br>69221244 T2<br>536049 T3<br>768284 T3<br>0536049 A1<br>0768284 A2<br>2107515 T3<br>2158987 T3<br>9307095 A1<br>6503300 T<br>253606 B1<br>299429 A1<br>170583 B1<br>70593 A3<br>5985780 A | 09-04-1993<br>10-12-1996<br>15-08-1997<br>15-06-2001<br>04-04-1993<br>18-05-1994<br>12-01-2000<br>04-09-1997<br>19-03-1998<br>09-03-1998<br>20-08-2001<br>07-04-1993<br>16-04-1997<br>01-12-1997<br>16-09-2001<br>15-04-1993<br>14-04-1994<br>15-04-2000<br>21-03-1994<br>31-01-1997<br>06-10-1993<br>16-11-1999 |